

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**METHOD AND APPARATUS FOR MEASURING HUMIDITY BY USING OXYGEN SENSOR**

Patent Number: JP2147854  
Publication date: 1990-06-06  
Inventor(s): YAGI HIDEAKI; others: 01  
Applicant(s): NGK SPARK PLUG CO LTD  
Requested Patent:  JP2147854  
Application Number: JP19880301909 19881129  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G01N27/416; G01N27/41  
EC Classification:  
Equivalents: JP2105454C, JP8020411B

**Abstract**

**PURPOSE:** To simplify the measuring system and to make measurement with good responsiveness by determining humidity in accordance with the current value at the inflection point of the 1st threshold current value limited according to the oxygen concn. in a gas to be measured and the 2nd threshold current value limited according to the humidity and at least either of the 1st and 2nd threshold current values.

**CONSTITUTION:** The oxygen sensor 1 is disposed in the gas to be measured. The oxygen in an electrode part 13a coated with a glaze layer 15 is ionized to oxygen ions when a voltage is impressed between a positive electrode 12 and a negative electrode 13. The oxygen in the gas to be measured is then pumped according to the voltage impression from the electrode 13 to the electrode 12. Only the electrode part 13a of the electrode 13 is locally heated at this time and the connecting part 13b is not heated as sufficiently as to indicate an oxygen ion conductivity and, therefore, the oxygen diffuses from the connecting part 13b into the electrode part 13a coated with the layer 15. The humidity is determined in accordance with the current value at the inflection point of the 1st threshold current value limited according to the oxygen concn. in the gas to be measured and the 2nd threshold current value limited according to the humidity and at least either of the 1st and 2nd threshold current values.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

# 引用例(3)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-147854

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

G 01 N 27/416  
27/41

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)6月6日

7363-2G G 01 N 27/46  
7363-2G

311 J  
325 N

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 酸素センサを用いた湿度測定方法および湿度測定装置

⑮ 特願 昭63-301909

⑯ 出願 昭63(1988)11月29日

⑰ 発明者 八木秀明 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内  
⑰ 発明者 堀井克彦 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内  
⑰ 出願人 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号  
⑰ 代理人 弁理士 石黒健二

### 明細書

### 定方法。

#### 1. 発明の名称

酸素センサを用いた湿度測定方法および湿度測定装置

#### 2. 特許請求の範囲

1) 多孔質体からなる一対の電極が、酸素イオン導電性を有する固体電解質の表面に密着して設けられるとともに、気体拡散制御手段によって前記電極への気体拡散が制限される酸素センサの前記電極間に電圧を印加して、前記気体拡散制御手段によって制限される前記電極間の限界電流値に基づいて被測定気体中の湿度を測定する湿度測定方法において、

前記被測定気体中の酸素濃度に応じて制限される第1の限界電流値と前記被測定気体中の湿度に応じて制限される第2の限界電流値との変曲点の電流値と、前記第1の限界電流値と前記第2の限界電流値の少なくとも一方とに基づいて湿度を求めることを特徴とする酸素センサを用いた湿度測定装置。

2) 多孔質体からなる一対の電極が、酸素イオン導電性を有する固体電解質の表面に密着して設けられるとともに、気体拡散制御手段によって前記電極への気体拡散が制限される酸素センサの前記電極間に電圧を印加して、前記気体拡散制御手段によって制限される前記電極間の限界電流値に基づいて被測定気体中の湿度を測定する湿度測定装置において、

前記被測定気体中の酸素濃度に応じて制限される第1の限界電流値と前記被測定気体中の湿度に応じて制限される第2の限界電流値との変曲点の電流値と、前記第1の限界電流値と前記第2の限界電流値の少なくとも一方とに基づいて湿度を求めることを特徴とする酸素センサを用いた湿度測定装置。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### 【産業上の利用分野】

本発明は、固体電解質の表面に一対の電極を設け、陰極への気体拡散制限によって被測定気体中

の酸素濃度を測定するための酸素濃度検出用センサ（以下「酸素センサ」とする）を利用して、被測定気体中の濃度（水分濃度）を測定する濃度測定方法および濃度測定装置に関する。

【従来の技術】

酸素センサを利用して気体中の酸素濃度を測定する濃度測定方法としては、特開昭60-222761号公報に紹介された発明のように、被測定気体中の酸素分圧を、酸素拡散制限による平坦部の限界電流値として除湿前と除湿後にそれぞれ測定して、各限界電流値に基づいて濃度を求める方法、特開昭62-150151号公報に紹介された発明のように、拡散制限による限界電流値が、被測定気体中の酸素濃度および水分濃度に応じて二段階の平坦部で求められることを利用して、その差に基づいて測定する方法、特開昭62-150152号公報に紹介された発明のように、被測定気体の酸素濃度あるいは水分濃度による2つの平坦部の限界電流値の少なくとも一方と、除湿後の乾燥させた被測定気体における限界電流値との差に基づいて測定する方法

等が知られている。

【発明が解決しようとする課題】

以上の各測定方法による濃度測定方法では、被測定気体を除湿、乾燥させるための乾燥装置が必要であるとともに、除湿前の被測定気体と、除湿後の被測定気体のそれぞれについて限界電流値を測定する必要があるため、大規模な測定系が必要であるとともに、応答性が悪いという問題がある。

本願発明者等は、上記事項に鑑み、被測定気体中の水分濃度の簡便な濃度測定方法について研究および試験を重ねた結果、酸素濃度に応じて現れる第1の平坦部F1における限界電流値I<sub>1</sub>は、単に酸素濃度のみによって決定されるばかりではなく、同時に被測定気体中に含まれる水分濃度に応じて酸素分圧が変化することから、水分濃度の影響を受けることを見出だした。

すなわち、被測定気体中の各水分濃度における酸素濃度に応じた第1の平坦部F1における限界電流値I<sub>1</sub>は、第5図に示すとおり、各水分濃度毎に異なり、水分濃度が高くなるほど限界電流値

I<sub>1</sub>は低下することを見出だした。

また水分の分解による第2の平坦部F2における限界電流値I<sub>2</sub>は、上記各発明で示されたとおり、水分濃度が高くなるほど上昇する。

さらに本願発明者等は、各電極間に印加する電圧を上昇させた場合、第1の平坦部F1から第2の平坦部F2へ変化する限界電流値が、被測定気体中の酸素濃度が一定であれば、ある一定の電圧値V<sub>0</sub>においては水分濃度に関係なく一定の電流値I<sub>0</sub>を示し、二次微分値の符号が変わる変曲点Pとなることを見出だした。

同時にまた、この変曲点Pの電流値I<sub>0</sub>は、水分を含まない場合（濃度0%）の第1の平坦部F1（第2の平坦部F2と同じ）の限界電流値であり、これは被測定気体の濃度に関係なく酸素センサ毎に一定であることも見出だした。

本発明は、以上の研究の結果得られた非常に優れた濃度測定方法および濃度測定装置を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

本発明の第1の発明は、多孔質体からなる一对の電極が、酸素イオン導電性を有する固体電解質の表面に接着して設けられるとともに、気体拡散制御手段によって前記電極への気体拡散が制限される酸素センサの前記電極間に電圧を印加して、前記気体拡散制御手段によって制限される前記電極間の限界電流値に基づいて被測定気体中の濃度を測定する濃度測定方法において、前記被測定気体中の酸素濃度に応じて制限される第1の限界電流値と前記被測定気体中の濃度に応じて制限される第2の限界電流値との変曲点の電流値と、前記第1の限界電流値と前記第2の限界電流値の少なくとも一方とに基づいて濃度を求めることを特徴とする。

本発明の第2の発明は、上記第1の発明の方法を実施するための装置であって、前記酸素センサの電極間に電圧を印加して、前記被測定気体中の酸素濃度に応じて制限される第1の限界電流値と前記被測定気体中の濃度に応じて制限される第2の限界電流値との変曲点の電流値と、前記第1の

限界電流値と前記第2の限界電流値の少なくとも一方に基づいて湿度を求める特徴とする。  
【作用】

本発明は、使用する酸素センサについて、陰電極への放電制限を行って電極間に電圧を印加した場合に、電極間に流れる電流値が、酸素濃度に応じて現れる第1の平坦部では水分濃度が高くなるほど減少し、水分濃度に応じて現れる第2の平坦部の電流値が水分濃度が高くなるほど増大することと、第1の平坦部と第2の平坦部との変曲点の電流値が、同一の酸素濃度においては水分濃度の関係なく常に一定であり、このときの電流値は乾燥させた場合の電流値に相当することに基づいて、水分濃度が求められることを利用したものである。

以下、その手順を説明すると、使用する酸素センサについて、予め変曲点の電圧値を調べておき、その調べられた変曲点の電圧値を始めに印加して、そのときの電流値を求める。これによって、被測定気体の乾燥時に相当する限界電流値を求めることができる。

従って応答性のよい測定を行うことができる。

さらに、被測定気体中の酸素濃度が変化する場合には、変曲点の電圧と、各平坦部の電圧を交互に印加することにより求めることができる。

#### 【実施例】

次に本発明の湿度測定方法を実施例に基づいて説明する。

第2図は本発明を実施する際に用いられる酸素センサ1を示す。

酸素センサ1は、センサ素子10とセラミックヒータ20とからなる。

センサ素子10は、酸素イオン導電板11、陰電極12、陽電極13、アルミナ多孔質層14、グレース層15からなる。

酸素イオン導電板11は、酸化ジルコニアムに安定化剤として酸化イットリウムを添加固溶させた固体電解質としての安定化ジルコニア製の板である。本実施例では、酸素イオン導電板11は、5×7mm四方で厚み0.3mmのものを使用している。

次に同一の酸素センサを利用して、既けて第1の平坦部あるいは第2の平坦部となる電圧値を印加してその電流値を求める。第1の平坦部および第2の平坦部における各電流値は、被測定気体の水分濃度に応じて変化することから、前述の乾燥時に相当する電流値との比較によって被測定気体中の水分濃度を求めることができる。

#### 【発明の効果】

本発明では、使用する酸素センサについて、あらかじめ変曲点の電圧値を求めるこによって、被測定気体の乾燥状態に相当する電流値を簡便に調べることができる。従って、被測定気体を乾燥させる必要がなく、また同一の酸素センサを利用してその印加電圧を変えるだけで湿度を測定することができるため、湿度測定装置等の測定系が簡略化される。

また、酸素濃度が一定の場合には、一旦変曲点の電流値を求めておけば、以後は、第1の平坦部あるいは第2の平坦部の電圧を印加するだけで、そのときどきの水分濃度を測定することができる。

酸素イオン導電板11の一方の面には、陽電極12および陰電極13が間隔を置いて形成される。各電極12、13は、酸素イオン導電板11上に白金ペーストを印刷し、酸素イオン導電板11と同時に1500°Cで焼成された多孔質をなす白金電極で、陽電極12および陰電極13は、それぞれ電極部12a、13aと接続部12b、13bとからなる。

陰電極13側の酸素イオン導電板11上には、アルミナ粉にガラスを混ぜたペーストを焼成したアルミナ多孔質層14が陰電極13の電極部13aと接続部13bの一部のみを覆うようにして設けられ、さらにアルミナ多孔質層14は、陰電極13の電極部13aへ被測定気体が触れないようするためにガラスを焼成したグレース層15によって電極部13aおよび接続部13bの一部とともに覆われ、アルミナ多孔質層14およびグレース層15は850°C~900°Cで酸素イオン導電板11に焼付けられている。

従って、第3図に示すとおり、陰電極13の電

板部13aは被測定気体と隔離され、陰電極12の接続部13bはグレーズ層15から露出するため、グレーズ層15の端部15aと酸素イオン導電板11との間の接続部13bでは、各電極12、13に電圧が印加されたとき、酸素拡散量および水蒸気拡散量を制御するための気体拡散制御部を設置することになる。

ここでは各電極12、13は、厚みtを20μmとし、各電極部12a、13aは、一辺を2.5mmとする正方形とした。

また、接続部13bでは、第1図に示すとおり、幅Wを1mmとし、グレーズ層15によって覆われる長さを2mmとした。

ここで、電極部12a、13aの面積をS、接続部13bの幅Wと厚みtとの積によって与えられる断面積をsとすると、電極部13aへの酸素の拡散量は、断面積sに比例し、長さtに反比例する。

これらの値に基づいて、限界電流値を得る実用上特に有効な陰電極13の電極部13aの面積S

に対する気体拡散電極としての接続部13bとの比Rの範囲を求める。

$$R = s/l / S = 1 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2}$$

であり、本実施例では、s=0.02、l=2、S=6.25であることから、この比Rの値は、R=1.6×10<sup>-1</sup>であった。

センサ素子10は、セラミックヒータ20にガラスを被覆して約800°Cで焼付接着される。

セラミックヒータ20は、第4図に示すとおり、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)96%のグリーンシート20A面に、ヒータバターン20aを形成するようタングステン(W)からなる金属ペーストを印刷し、さらに同種のグリーンシート20Bを被覆して焼成した板状のヒータで、セラミックヒータ20内のヒータバターン20aの両端は、導体バターン20b、20cによって、セラミックヒータ20の表面20dの電極21、22とそれぞれ接続されている。

ここでは、多孔質からなる陰電極13の接続部13bによって気体拡散制限を行うため、セラミ

ックヒータ20のヒータバターン20aは、各電極12、13の電極部12a、13aのみを局部加熱するようにして、接続部13bによるポンピングを防止している。

セラミックヒータ20の中央部には、センサ素子10への加熱効率をよくするために、通気口23が形成され、またセンサ素子10が焼付けられる部分には、表面を貫通した貫通孔24、25、26がそれぞれ複数列に渡って設けられている。また、セラミックヒータ20の表面20dには、センサ素子10の各電極12、13への通電のために、酸化ルテニウムのプリントパターンによって各接続部12b、13bと接続されたセンサ電極27、28が設けられている。なお、センサ電極27、28は、パターン形成用ペーストをプリントし、センサ素子10を焼付接着させる際に、同時に焼付けされる。

以上の構成からなる本実施例の酸素センサ1は、第1図に示すとおり、各センサ電極27、28間に電圧可変式の電源Eから電圧が印加される湿度

測定装置Aのセンサ部として用いられ、印加電圧と電流値がそれぞれ測定される。またこのとき、セラミックヒータ20は通電されて、センサ素子10の各電極部12a、13aを中心として300°C~700°Cに維持する。

以下、酸素センサ1の作用を説明する。

酸素センサ1が被測定気体中に配され、陽電極12、陰電極13間に電圧が印加されると、グレーズ層15で覆われた電極部13a内の酸素はイオン化されて酸素イオンとなり、被測定気体中の酸素は、陰電極13から陽電極12へ印加電圧に応じて陽電極12へポンピングされる。

このとき、陰電極13では、電極部13aのみが局部加熱され、接続部13bは酸素イオン導電性を示す程十分に加熱されないため、酸素は、接続部13bからグレーズ層15で覆われた電極部13a内へ拡散する。

電極間に渡れる電流値は、印加電圧を高くすると、印加電圧に応じて電流値が増大する。

電極部13a内への酸素拡散量は陰電極13の

接続部13bで制御され、被測定気体中の酸素濃度に応じて制限されるため、拡散量が制限されるとそれに伴って電流値も制限されて、拡散制限電流値 $I_{L1}$  (第1の平坦部F1)を示す。

酸素の分圧は、被測定気体中の水分濃度が高くなると、それに応じて低下するため、拡散制限電流値 $I_{L1}$ は、第5図に示すとおり、水分濃度が高くなるほど低くなる。なお第5図では、被測定気体の温度が80°Cの場合を示す。

印加電圧が、拡散制限電流値 $I_{L1}$ が得られる電圧値よりさらに高くなると、被測定気体中の水分(水蒸気)の分解され、その分解で生じた酸素イオン化が、陽電極12へポンピングされるため、このとき水分も陰電極13の接続部13bから電極部13a内へ拡散し、拡散量に応じて電流値が増大する。

印加電圧をさらに高くすると、電流値は水分濃度に応じてさらに増大するが、陰電極13の接続部13bで水分の拡散量が制限されると、それに伴って電流値も制限されて、水分濃度に応じた拡

印加してその電流値 $I_{L1}$ を測定し、その後、電流値 $I_{L1}$ が拡散制限電流値 $I_{L1}$ となる第1の平坦部F1あるいは拡散制限電流値 $I_{L2}$ となる第2の平坦部F2の電圧値を印加して、そのときの電流値を測定して、各電流値を比較することによって、水分濃度(湿度)を求めることができる。

この場合、変曲点Pの電流値 $I_{L1}$ は、被測定気体について一度測定しておけば、その後は、いずれかの平坦部について電流値を求めるだけでよいため、応答性よく水分濃度を簡易に測定することができる。

また、被測定気体の酸素濃度が変化する可能性がある場合には、変曲点Pの電流値 $I_{L1}$ を求めてから、いずれかの平坦部について電流値を求めるだけでよい。

また、第6図には、被測定気体中(大気)の酸素濃度が一定の場合の、温度変化に対する各平坦部F1、F2の電流値 $I_{L1}$ 、 $I_{L2}$ の特性を示す。

第6図中、実線は第1の平坦部F1における拡散制限電流値 $I_{L1}$ を、破線は第2の平坦部F2に

拡散制限電流値 $I_{L2}$  (第2の平坦部F2)を示す。

ここで、これらの拡散制限電流値 $I_{L1}$ 、 $I_{L2}$ は、前述のとおり、被測定気体中の温度(水分濃度)に応じてそれぞれ変化し、酸素濃度が一定の場合には、拡散制限電流値 $I_{L1}$ は温度が高いほど少なくなり、逆に拡散制限電流値 $I_{L2}$ は温度が高いほど多くなる。

また、電極間の印加電圧を拡散制限電流値 $I_{L1}$ の電圧値から拡散制限電流値 $I_{L1}$ から拡散制限電流値 $I_{L2}$ へ電流値が変化する過程で生じる変曲点Pの電流値 $I_{L1}$ は、本願発明者等の研究および考察の結果、被測定気体の酸素濃度のみによって決まり、水分濃度には関係なく酸素濃度が一定の場合には一定の値を示すこと、この値が、被測定気体中の水分濃度が0%の乾燥状態に相当することが明らかになった。

従って、使用する酸素センサ1について、予め変曲点Pが得られる電圧値 $V_{L1}$ を求めておくと、被測定気体については、変曲点Pの電圧値 $V_{L1}$ を

おける拡散制限電流値 $I_{L2}$ を、被測定気体中(大気)の温度がそれぞれ40°C、60°C、80°Cの場合について示す。なお、一点鎖線は変曲点Pにおける電流値 $I_{L1}$ を示す。

以上のとおり、本発明によれば、従来のように、被測定気体を乾燥させる必要がないため、湿度測定装置の測定系が簡略化される。また、酸素濃度が一定の場合には、応答性のよい湿度測定を行うことができる。さらに、被測定気体中の酸素濃度が変化する場合にも測定系を変更することなく簡単に対応できる。

以上の実施例では、第1図等に示す上記の酸素センサ1を使用したが、使用する酸素センサは第7図に示すように、酸素イオン導電板30の対向する面に陽電極31と陰電極32をそれぞれ設け、陰電極32を微小孔33を備えた面体34によって覆い、空隙部35への酸素拡散部および水蒸気拡散部を微小孔33によって行うものや、第8図に示すように、陰電極32を多孔質からなる面体36で覆って、空隙部35への酸素拡散部

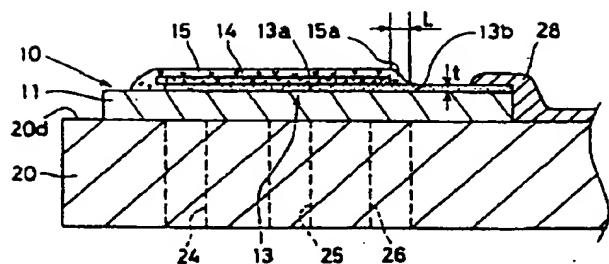
および水蒸気拡散制御を行うものでもよい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図から第4図はいずれも本発明方法の実施のための第1実施例を示し、第1図は温度測定装置の概略図、第2図は酸素センサの斜視図、第3図は酸素センサの断面図、第4図は本実施例のセラミックヒーターの構成を示す斜視図、第5図は第1実施例の温度測定装置による測定を示す電圧-電流特性図、第6図は第1実施例における温度に対する各平坦部の電流値特性を示す特性図、第7図は本発明を実施するための第2実施例を示す概略図、第8図は本発明を実施するための第3実施例を示す概略図である。

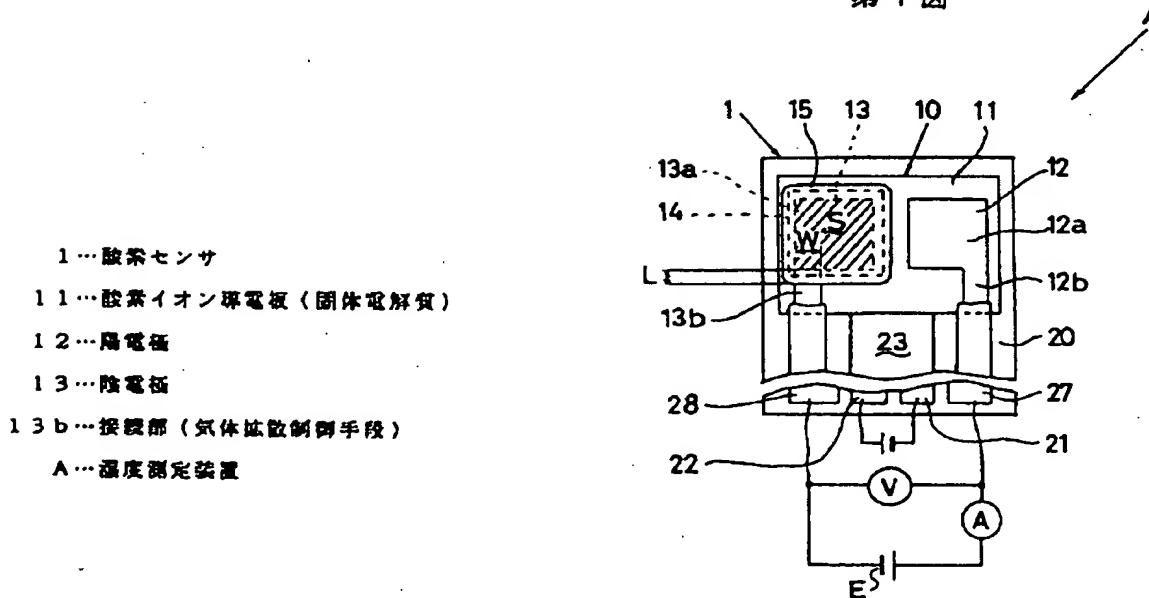
図中、1…酸素センサ、11…酸素イオン導電板（固体電解質）、12…陽電極、13…陰電極、13b…接続部（気体拡散制御手段）、A…温度測定装置。

第3図

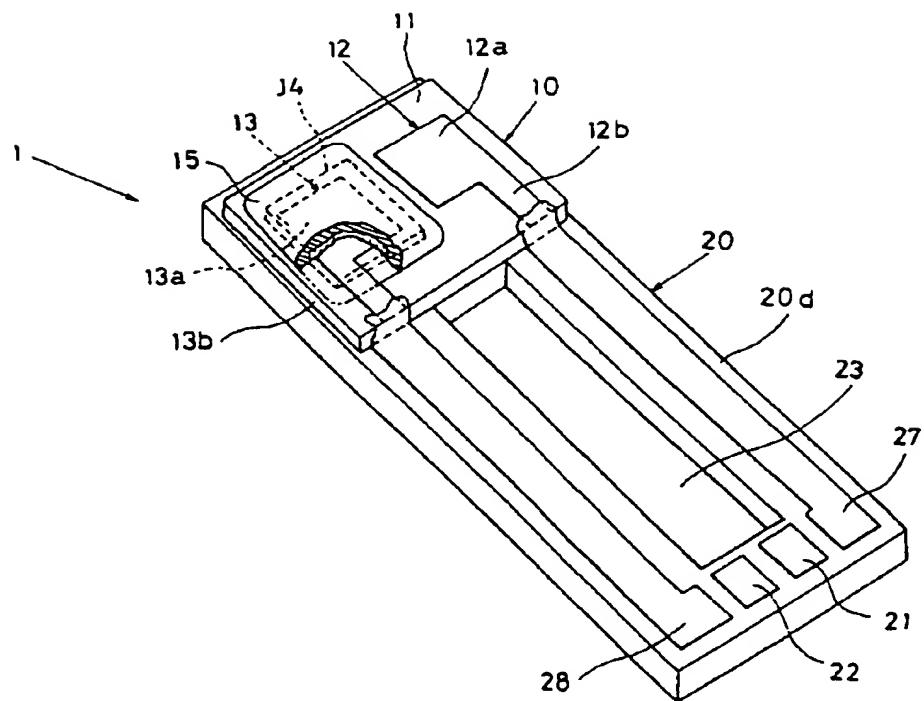


代理人 石黒健二

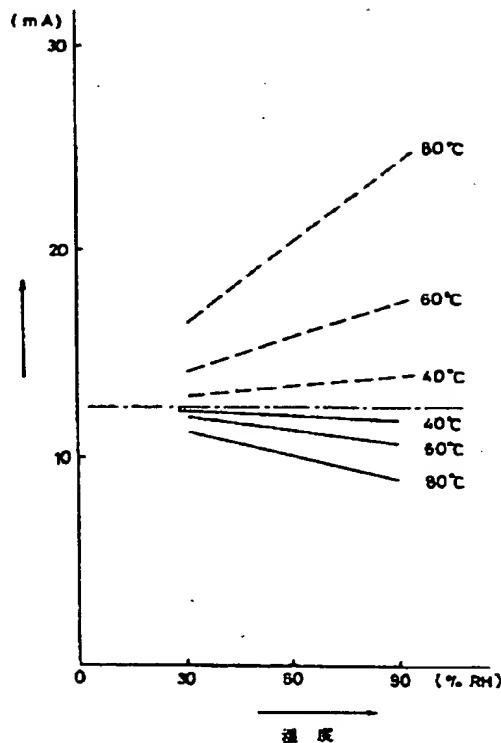
第1図



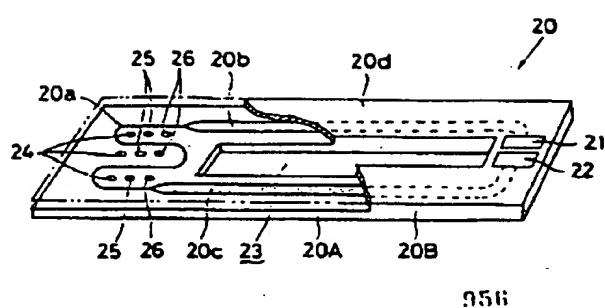
第2図



第6図

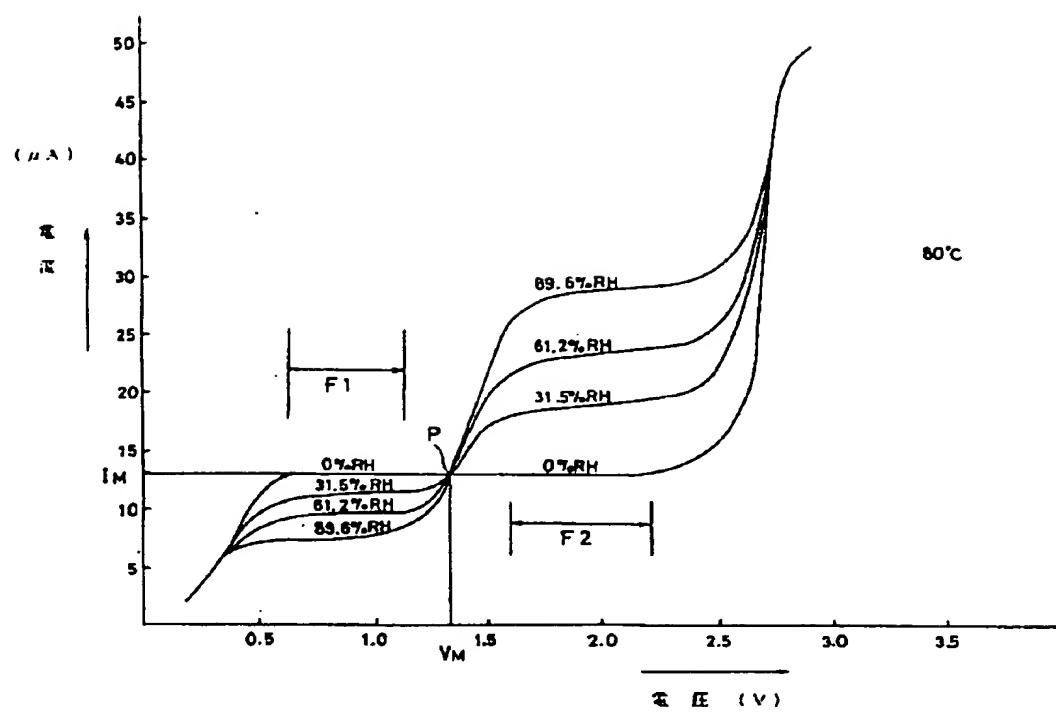


第4図

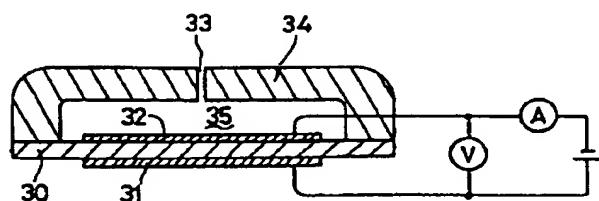


956

第5図



第7図



第8図

